

(54) ONE-SIDE HOT GALVANIZED STEEL PLATE HAVING EXCELLENT SURFACE TREATING PROPERTY
 (11) 56-116867 (A) (43) 12.9.1981 (19) JP
 (21) Appl. No. 55-20813 (22) 21.2.1980
 (71) SHIN NIPPON SEITETSU K.K. (72) SHIGEYOSHI MAEDA(2)
 (51) Int. Cl³. C23C1/02

PURPOSE: To activate the surface of acid-waste or polished surface of a steel plate for raising its treatability with a phosphate before painting by irradiation of laser light to the steel surface or thinly galvanized surface of an one-side hot galvanized steel plate.

CONSTITUTION: In applying hot galvanization to only one side of a steel plate with molten zinc, etc., the nonhot galvanized surface or thinly galvanized surface of the steel plate is pretreated by acid washing or mechanical polishing and therefore, its treatability with phosphate before painting is lowered. Thus, a pulse laser light is irradiated onto the acid-washed or polished surface for activation and also for vaporizing a small amount of residual zinc, thereby enabling the subsequent surface treatment of the steel plate with phosphate to be performed effectively. Thus, the subsequent electrodeposition coating on the steel plate so treated can be completely carried out.

(54) HEAT AND WEAR RESISTANT FLAME SPRAY COATING MATERIAL
 (11) 56-116868 (A) (43) 12.9.1981 (19) JP
 (21) Appl. No. 55-20160 (22) 20.2.1980
 (71) TAIHEI KINZOKU KOGYO K.K. (72) TAKEO HORII
 (51) Int. Cl³. C23C7/00

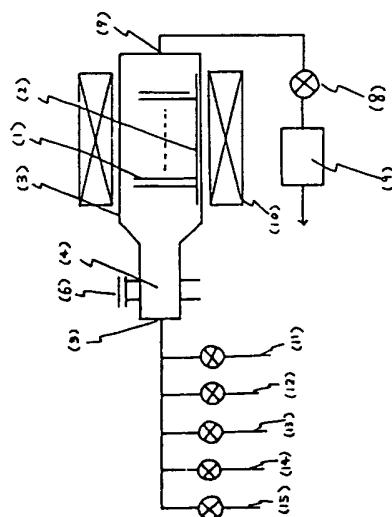
PURPOSE: To raise the heat resistance of a flame coating layer of a specific composition by flame spray coating a mixture of Al or Al alloy powder and alloy powder containing Ni, Cr, and other components on the surface of a heat-resistant steel material to be used at high temperatures.

CONSTITUTION: A heat resistant flame spray coating layer with a composition containing 30~80% Ni, 5~30% Cr, 1~6% B, 1~6% Si, 0.1~2.0% C, 0.5~30% Al, and <25% Fe is formed on the surface of a heat resistant steel part to be used at a high temperature of 800°C or higher in various atmosphere, e.g., hearth roll, top nozzle of mud gun for blast furnace, socket for radiant tube, etc. The flame spray coating composition for this purpose is prepared by mixing Al or Al alloy powder and an alloy powder containing 50~85% Ni, 10~25% Cr, 1~6% B, 1~6% Si, 0.1~2.0% C, and 0~25% Fe.

(54) INDUCTIVE REDUCED PRESSURE GASEOUS PHASE METHOD
 (11) 56-116869 (A) (43) 12.9.1981 (19) JP
 (21) Appl. No. 55-18789 (22) 18.2.1980
 (71) SHIYUNPEI YAMAZAKI (72) SHIYUNPEI YAMAZAKI
 (51) Int. Cl³. C23C11/00, H01L21/205, H01L21/22, H01L21/31

PURPOSE: To form thin nitride film on the surface of a substrate by introducing a gas such as ammonia with a carrier gas such as He, Ne, etc., into a vacuum container into which a substrate is placed and then applying an inductive energy of a specific frequency to the container.

CONSTITUTION: A substrate 1, e.g., of a semiconductor such as Si, Ge, etc., a conductor such as stainless steel, etc., or an insulator such as alumina, etc., is attached to a quartz boat 2 and then placed in a reactor 3. Then, a reactive gas 11 e.g., ammonia, hydrazine, etc., a silicide gas 12, e.g., SiH₄, SiF₄, etc., the hydride 13 of Ge, a carrier gas 14, e.g., He, Ne, etc., and H₂ gas are introduced through the inlet 5 into the reactor 3. The reactor is reduced in its pressure to 0.1~0.003 Torr or 0.03~0.0001 Torr, and then an inductive energy of 0.1~100MHz or 1~10GHz from a microwave waveguide 6 is applied to the reactor to decompose ammonia, etc., whereby forming an electrically and chemically stable 2~30 Å-thick nitride film on the substrate.



⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭56-116869

⑫ Int. Cl. ³ C 23 C 11/00 H 01 L 21/205 21/22 21/31	識別記号 6737-4K 7739-5F 6851-5F 7739-5F	庁内整理番号 6737-4K 7739-5F 6851-5F 7739-5F	⑬ 公開 昭和56年(1981)9月12日 発明の数 1 審査請求 有
--	--	--	---

(全 9 頁)

⑤ 誘導減圧気相法

⑥ 特願 昭55-18789
 ⑦ 出願 昭55(1980)2月18日
 ⑧ 発明者 山崎舜平

東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号

⑨ 出願人 山崎舜平
 東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号

明細書

1. 発明の名称

誘導減圧気相法

2. 特許請求の範囲

- 1 torr 以下の減圧状態に保持された反応系において、誘導エネルギーによって活性化された塗化物気体と珪素、ガラス、スズ、鉛、インジウムまたはアンチモンよりなる反応性気体と反応せしめることにより、被形成面上に 100 Å 以下の厚さを有する塗化物被膜を形成することを特徴とする誘導減圧気相法。
- 特許請求の範囲第1項において、0.1~0.0001 torr の圧力に反応系を保持することにより被形成面上に 30 Å 以下の厚さの塗化珪素、塗化ガルマニウムまたはそれらの化合物(混合物)の塗化物を形成することを特徴とする誘導減圧気相法。
- 特許請求の範囲第1項において、0.1~0.0001 の圧力に反応系を保持することにより、スズ、鉛、インジ

ユームまたはアンチモンの塗化物被膜またはそれらの化合物(混合物)の塗化物被膜を形成することを特徴とする誘導減圧気相法。

- 特許請求の範囲第2項または第3項において、被形成面は半導体、金属、透明電極、絶縁体またはそれらの多層基板よりなる面が用いられたことを特徴とする誘導減圧気相法。
- 特許請求の範囲第2項または第3項において、被形成面は半導体、絶縁体、鉛—インジウム—金合金の^{1/4}金層が用いられたことを特徴とする誘導減圧気相法。
- 特許請求の範囲第1項において、ヘリユーム、ネオン、水素またはそれらの混合ガスがキャリアガスとして用いられたことを特徴とする誘導減圧気相法。
- 特許請求の範囲第1項において、反応性気体および塗化物気体を被形成面より離れた位置において 0.1~100 MHz または 1~100 Hz の周波数の誘導エネルギーにより活性化まで分離せしめることを特徴とする誘導減圧気相法。

(1)

(2)

法。

3.発明の詳細な説明

この発明は被形成面上に100Å以下の厚さ特に2~30Åの厚さを有する塗化物被膜を形成する方法に関する。

この発明は1.0 torr以下特に誘導エネルギーの周波数が0.1~100MHzにおいては1torr以下特に0.003 torrまで1~100Hzにおいては1torr以下特に0.03~0.001 torrの圧力に保持された反応系において、塗化物薄膜を形成する方法に関する。

本発明はキャリアガスとして電離電圧が大きくまた活性状態においてその原子半径が小さい元素である。ヘリニューム(24.57eV)ネオン(21.59eV)を用いたこと、加えてこれらHe、Neに水素を混合することにより形成された塗化物被膜中に不对結合の存在をなくし、きわめて化学的にまた電気的に安定な被膜を形成することを目的としている。

従来塗化物被膜として代表的なものは塗化珪素被膜である。

(3)

も十分なものとはいえないことがわかつた。

本発明はトンネル電流またはフロアノートハイム電流を流さる程度に薄い膜厚をピンホールのないかつ被膜の均一性を向上せしめうる方法に関するものである。

そのため本発明は第一の特徴として反応系の圧力を1torr以下特に0.1~0.0001 torrと従来の減圧CVD法に比較してきわめて極低圧にしたことがあげられる。加えて誘導エネルギーによる反応性気体を化学的に活性または分解させて反応性気体が分子を構成したままの状態で反応することを禁止している。

さらに本発明は塗化珪素のみではなく塗化ゲルマニユーム、^{塗化シリコン、塗化チタニウム}、塗化スズ、塗化鉛、塗化インジウム、^{塗化チタニウム}、塗化アンチモンまたはこれらの混合物(化合物)を作製することを他の特徴としており、その応用として半導体集積回路、MILD型光電変換装置、ジオセフソン素子等への広い応用を可能としている。以下にその実施例とともに本発明を説明する。

(4)

この塗化珪素(以下SiNと記す)被膜は本発明人の発明による塗化珪素被膜作成方法(特公昭53-14518(特願昭45-127509)昭和45年12月29日出願)が知られている。かかる減圧法においては200~400torrの圧力下において被膜を形成していた。かかる中程度の圧力のため形成される被膜はキャリアガスを常温において10~1001/分を必要としていたものが、0~111/分ときわめてなくなり大きな特徴を有している。しかし形成される被膜中には塗化珪素中に珪素のクラスターが残存し、そのためC-V特性においてヒステリエスが大きく、絶縁被膜としては完成度が必ずしも高くなかった。

加えてかかる200~400torrの中程度の圧力においてはその被膜の厚さを100Å以上例えば1000~3000Åとすることはよいが、トンネル電流が流れうる厚さすなわち100Å以下の厚さ特に2~30Åの厚さを形成せんとする時に被膜の均一性およびピンホール等の欠陥をなくす点において

(4)

実施例1

基板は珪素、ゲルマニユームの如き半導体基板、導体基板(ステンレス、チタン、塗化チタン、白金、ニッケル、アルミニユーム、マグネシユームまたはITO、In₂O₃、SnO₂等の透明電極)、絶縁体(アルミナ、ガラス、エポキシ、ポリイミド樹脂等の有機物)またはこれらの複合基板(絶縁基板上の透明電極を形成したもの、半導体上に選択的に絶縁膜を形成したもの、基板上にPまたはN型の半導体が単層または多層に形成されたもの)を用いた。さらに基板上または基板としてインジニウム、金、銀をそれぞれ8.0、2.0、9.0%の割合で化合物^{シリカ、ヒ素、セレン}を混合して作られた金層の如きジオセフソン効果をもたらしめる金属を用いてもよい。

この実施例のみが本発明のすべて~~でなく他の被膜を用いる~~ことができるとはいりまでもない。

第1図は本発明に用いた被膜作成装置の概要を示す図面である。

(5)

前面において被形成面を有する基板(1)をポート(例えはるだ)(2)にて押着させた。この基板(1)を反応系(反応炉)(3)に挿入した。この反応炉(3)はその前方に1~100Hzを例えば2.46MHzのマイクロ波エネルギーにより反応性気体を活性化または分解せしめた。この誘導エネルギーは0.1~100MHzを例えば13.6MHzの如き低い周波数でもよく、かかる場合はマイクロ波炉(6)を反応炉(3)のキアビティー(4)に渡けるのではなく、このキアビティーを曲んでらせん状の回り管をめぐらすだけ¹ヤバシタ方式を用いればよい。

反応性気体はキアビティー(4)にて活性化または分解した後、部が互いに反応しあいつつ離れて位置している基板(1)の被形成面上に形成される。被形成面上では抵抗加熱または光加熱の炉(10)により室温~700°Cの温度に加熱され形態した。

反応性気体は例よりアンモニアまたはヒドログンを導入し、より珪化物気体であるSiH₄、SiH₂C₂、SiF₄、SiCl₄等の珪素の水素化物またはハロゲン化物を導入した。さらに(3)

(7)

一性も発生し、本発明の如く100Å以下特に2~30Åの膜厚の珪化物被膜の形成には不適当であつた。他方反応系の圧力を1torr以下特に0.1~0.0001torrと極低圧にして反応性気体を作製すると被膜の形成速度はきわめておそらくなり、被形成面の温度を被形成速度との関係は第2図の如くなつた。

すなわち反応炉内圧力が0.0001torr、0.001torr、0.01torr、0.1torr、1torrと排気体のニードルバルブ(第1図(8))を調整して形成すると被膜成長速度の特性は如く、例、例、例および例にそれぞれなつた。この時反応性気体はSiH₄/NH₃/He=1/10~50/10~500であり、シランは5cc/分の濃度を導入した。もちろんシランの量を2倍にすればその成長速度は概略2倍になるが、反応系の圧力が小さく0.0001torr以下ではシランの量にはあまり比例せず、活性段階または化学段階による被形成面上への珪化物被膜の反応が主たるものであると推定された。

(8)

よりゲルマニユームの水素化物を導入した。この実施例では0.2よりSiH₄を例より0.8Lを導入した。さらに0.2よりヘリニュームをまたより水素を導入した。

本実施例においてはヘリニュームまたはネオンはおよび水素の導入が大きな特徴である。このヘリニュームまたはネオンはそれぞれ送達電圧が24.57eV、21.59eVと大きく、アルゴン、キヤノン、窒素等の不活性気体の13~15eVに比べてきわめて大きい。このため化学的に活性の状態の基板力が強い。さらにまたヘリニュームまたは活性水素はその原子半径が小さく、形成される被膜において不対結合手を活性にして互いに結合を促進したりまた不対結合手と互いに結合して中和する効果をそれぞれが有し、形成された被膜中の再結合中心密度を10¹⁰cm⁻²以下の濃度にする力にきわめて大きな効果を有して¹た。

さらにこの反応系の圧力を1~10torrとすると被形成面上での被膜成長速度が100~500Å/分と大きくなり不均

(9)

反応性気体は珪化物気体でなくゲルマニユーム化物気体とすると同様の反応性気体の誘導化に約200°Cの反応炉の温度を低下した場合の特性と同様であつた。

さらにキャリアガスとして水素を0.8~2.0L導入すると形成された被膜中の界面単位電圧は10¹⁰cm⁻²から10¹¹cm⁻²に小さくすることができた。

加えて本発明のきわめて薄い被膜の形成において、ピンホール密度はその被膜特性に重要である。従来より知られた200~400torr²で珪化物被膜を100Å以下特に2~30Åの膜厚に形成せんとした時、珪化物気体²になつておらず、また反応性気体の反応中の平均自由行程が小さいためピンホールができやすく、また被形成面上に凹凸があるとその側面等の隙になつた部分での被膜がきわめて悪く、そのピンホール密度は10¹~10²/cm²となつてしまつた。

他方本発明は従来の方法に比べて反応性気体の平均自由行程が10¹~10²倍も大きいため、また被形成面より離れた位置で

(10)

の誘導エネルギーにより反応性気体を化学的に活性化または分解反応をさせているためかかる欠点がなくビンホールは 10^3 ~ 10^4 分の1に小さくすることができ、特に被膜形成面上での $100\text{~}1\mu$ の凹凸の範囲または陥の部分での被膜形成が可能になつたことはきわめて大きを特徴であつた。

このことは真空蒸着と概略同程度の圧力でありますながら蒸着では陥への接着は不可能であり、本発明は反応性気体を用いていきわめて大きな特徴である。加えて誘導エネルギーに関してはその周波数パワーよとの関係において互いを比較すると以下の如くなつた。

	従 来	低い周波数 (0.1~100MHz) 例えは13.56MHz	高い周波数 (1~10GHz) 例えは2.45GHz
放電管圧 (torr)	2~400	0.1~0.003	0.03~0.0001
平均管 径 (mm)	0.001~0.1	5~100	50~5000

(1)

さらに本発明において酸化物気体のかわりに H_2O 、 N_2O 、酸素等の酸化物気体を同時に導入すると酸化物被膜または酸化物被膜を作ることができる。

本発明を応用するためにはMNS型のダイオードまたはさらにこのMNS型のダイオードを応用したDIS-PET(ディプレッシャン層制御MIS-PET) (本発明人の発明になる特許権、特願昭56-003250 昭和56年1月14日出願) またMNS型光電変換装置(特願昭54-102905 昭和54年8月13日出願)等が適用でき、その工学的効果はきわめて大きい。

加えて本発明の酸化物被膜は酸化物被膜に比べてエネルギー bandwidthが小さく、例えば酸化珪素(8eV)に対し酸化珪素(5eV)であり、その結果トンネル電流を流しうる割合は 10^3 ~ 10^4 倍も大きい。このためジョセフソン素子への応用が可能である。

すなわち鉛(90.0W%), インジューム(8.0W%), 金

プラズマ密度	一	$1\sim30\times10^1\text{cm}^{-3}$	$1\sim30\times10^2\text{cm}^{-3}$
イオン化率	一	$10^3\sim10^4$	$10^5\sim10^6$

以上より明らかに本発明は放電管圧が0.1torr以下であることもあり、平均管内径、プラズマ密度、イオン化率とも従来の値よりきわめてすぐれており、さらにその誘導周波数を高くすることによりさらにイオン化率、プラズマ密度も $10^3\sim10^4$ 倍も大きくなることがわかつた。

本実施例は酸化珪素被膜の作製を主として記した。しかし塗化ゲルマニユームであつてもまた塗化珪素・ゲルマニユームの化合物(化合物)であつても同様である。

加えて本実施例において珪化物気体のみまたはその量を塗化物気体に比べて同等または多くすると半導体または半絶縁体のきわめて薄い膜を作ることができる。

かかる半導体または半絶縁体を100Å以下の厚さに作る場合も本発明の応用のひとつにすぎない。

03

(2.0W%)の合金よりなる下地金属上に酸化物被膜を2~30Åの厚さで形成し、その上の対抗電極として鉛、金、鉛をそれぞれ70.0、2.0、2.0W%酸化鉛蒸着して形成した。下地金属は酸化鉛被膜を形成させ、その結合面積は5~20μであつた。

かくすることによりジョセフソン効果を高めてかつ室温~4.2Kの温度サイクルにも安定なジョセフソン素子を作ることができた。そのため従来より知られた酸化物被膜を用いた素子に比べ、界面特性が酸化物を用いたため全く温度サイクルに変化しないという安定性を得ることができた。

本発明において反応性気体として珪化物ではなくスズ、鉛、インジュームまたはアンチモンが酸化物を用いた場合、ロダン化物または水素化物として導入してもよい。かくすると酸化スズ、酸化鉛、酸化インジュームまたは酸化アンチモンが形成される。さらにこれらの混合物(化合物)またはこれらの酸化珪素または酸化ゲルマニユームとの混合物(化合物)を作ることもきわめ

04

て容易である。かかる導電性樹脂膜によりさらにすみ的なエネルギー消費を減らすことができる。
ルギバリアハイドを低め、MHD構造またはMHD構造のジョセフソン素子を作製してもよい。

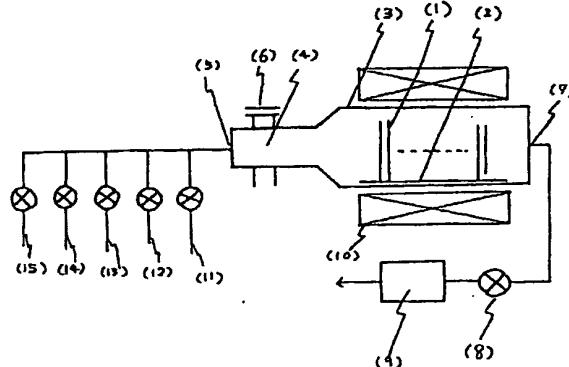
以上の説明の如く本発明は従来求められていた100Å以下特に2~30Åのさわめてうすい薄膜を作る方法を示したもので、その工学的効果はさわめて大きいものと思われる。

1. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を実現するための装置の一例である。

第2図は本発明により作られた薄膜成長速度と温度および反応炉内圧力の関係を示す。

特許出願人
山崎舜平



第1図

手続補正書(方式)

昭和55年6月27日

特許庁長官 殿

〔通〕

1. 事件の表示

昭和55年特許願第018789号

2. 発明の名称

誘導説圧気相法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人(本人)

住所 167 東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号

氏名 山崎舜平(ササキスンペイ)

4. 補正命令の日付

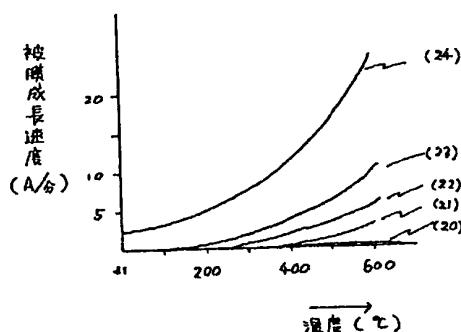
昭和55年5月27日

5. 補正の対象

明細書

6. 補正の内容

全文訂正明細書



第2図

明細書

1. 説明の名称

誘導減圧気相法

2. 特許請求の範囲

- 1 torr 以下の被圧状態に保持された反応系において誘導エネルギーによつて活性化された窒化物気体と珪素、ゲルマニユーム、スズ、鉛、インジウム、ニオブ、ビスマスまたはアンチモンよりなる反応性気体と反応せしめることにより、被形成面上に 100 Å 以下の厚さを有する窒化物被膜を形成することを特徴とする誘導減圧気相法。
- 特許請求の範囲第1項において、0.1~0.0001 torr の圧力に反応系を保持することにより被形成面上に 30 Å 以下の厚さの窒化珪素、窒化ゲルマニユウムまたはそれらの化合物（混合物）の窒化物を形成することを特徴とする誘導減圧気相法。
- 特許請求の範囲第1項において、0.1~0.0001 の圧力に反応系を保持することにより、スズ、鉛、インジウムまたはアンチモンの窒化物被膜またはそれらの化合物（混合物）の窒化物被膜を形成することを

(1)

この発明は 1.0 torr 以下特に誘導エネルギーの周波数が 0.1~100 MHzにおいて 1 torr 以下特に 0.1~0.003 torr または 1~10 GHzにおいて 1 torr 以下特に 0.03~0.0001 torr の圧力に保持された反応系において、窒化物薄膜を形成する方法に関する。

本発明はキャリアガスとして電離電圧が大きくまた活性状態においてその原子半径が小さい元素であるヘリウム（24.57 eV）、ネオン（21.59 eV）を用いたこと、加えてこれら He、Ne に水素を混合することにより形成された窒化物被膜中に不对結合の存在をなくし、きわめて化学的にまた電気的に安定な被膜を形成することを目的としている。

従来窒化物被膜として代表的なものは窒化珪素被膜である。この窒化珪素（以下 SiN と記す）被膜は本発明人の発明による窒化珪素被膜作製方法（特公昭53-14518（特願昭45-127509）昭和45年12月29日出願）が知られている。かかる減圧法においては 200~400 torr の圧力下において被膜を形成していた。かかる中程度の圧力のため形成される被膜はキャリアガスを

(3)

特徴とする誘導減圧気相法。

- 特許請求の範囲第2項または第3項において、被形成面は半導体、金属、透明電極、絶縁体またはそれらの多重基板よりなる面が用いられたことを特徴とする誘導減圧気相法。
- 特許請求の範囲第2項または第3項において、被形成面は半導体、絶縁体または鉛-インジウム-金合金、ニオブまたはビスマスの如き超電導金属が用いられたことを特徴とする誘導減圧気相法。
- 特許請求の範囲第1項において、ヘリウム、ネオン、水素またはそれらの混合ガスがキャリアガスとして用いられたことを特徴とする誘導減圧気相法。
- 特許請求の範囲第1項において、反応性気体および窒化物気体を被形成面より離れた位置において 0.1~100 MHz または 1~10 GHz の周波数の誘導エネルギーにより活性化まで分離せしめることを特徴とする誘導減圧気相法。

3. 説明の詳細な説明

この説明は被形成面上に 100 Å 以下の厚さ特に 2~30 Å の厚さを有する窒化物被膜を形成する方法に関する。

(2)

常温において 10~100 G/min を必要としていたものが 0~11/min ときわめて少くなり大きな特徴を有している。しかし形成される被膜中には窒化珪素中に珪素のクラスターが残存し、そのため C-V 特性においてヒステリエスが大きく、絶縁被膜としては完成度が必ずしも高くはなかつた。

加えてかかる 200~400 torr の中程度の圧力においてはその被膜の厚さを 100 Å 以上例えば 1000~3000 Å とすることはよいが、トンネル電流が流れうる厚さをわち 100 Å 以下の厚さ特に 2~30 Å の厚さを形成せんとする時は被膜の均一性およびピンホール等の欠陥をなくす点においても十分なものとはいえないことがわかつた。

本発明はトンネル電流またはフロアノードハイム電流を流しうる程度に薄い膜厚をピンホールのないかつ被膜の均一性を向上せしめうる方法に関するものである。

そのため本発明は第一の特徴として反応系の圧力を 1 torr 以下特に 0.1~0.0001 torr と従来の減圧 CVD 法に比較してきわめて極低圧にしたことがあげられる。加えて誘導エネルギーにより反応性気体を化学的に活性また

(4)

は分解させて反応性気体が会合分子を構成したままの状態で反応することを禁止している。

さらに本発明は塗化珪素のみではなく塗化ゲルマニューム、塗化スズ、塗化鉛、塗化インジューム、塗化ニオブ、塗化ビスマス、塗化アンチモンまたはそれらの混合物（化合物）を作製することを他の特徴としており、その応用として半導体集積回路、M I D型光電変換装置、ジョセフソン素子等への広い応用を可能としている。以下にその実施例とともに本発明を説明する。

~~本発明~~

基板は珪素、ゲルマニュームの如き半導体基板、導体基板（ステンレス、チタン、塗化チタン、白金、ニッケル、アルミニューム、マグネシユームまたはITO、In_xSn_{1-x}O等の透明電極）、絶縁体（アルミナ、ガラス、エポキシ、ポリイミド樹脂等の有機物）またはこれらの複合基板（絶縁基板上の透明電極を形成したもの、半導体上に強制的に絶縁膜を形成したもの、基板上にPまたはN型の半導体が単層または多層に形成されたもの）を用いた。さらに基板上または基板としてインジューム、金、鉛をそれぞれ8.0、2.0、9.0%の割合で化合して作られた金

(5)

れ形成した。

反応性気体は(1)よりアンモニアまたはヒドラジンを導入し(2)より珪化物気体であるSiH₄、SiH₂Cl₂、SiBr₄、SiCl₄等の珪素の水素化物またはハロゲン化物を導入した。さらに(3)よりゲルマニュームの水素化物を導入した。さらに(4)よりヘリユームをまた(5)より水素を導入した。

本発明においてはヘリユームまたはネオン(6)および水素の導入が大きな特徴である。このヘリユームまたはネオンはそれぞれ電離電圧が24.57eV、21.59eVと大きく、アルゴン、キヤノン、窒素等の不活性気体の1.3~1.5eVに比べてきわめて大きい。このため化学的に活性の状態の継続力が強い。さらにまたヘリユームまたは活性水素はその原子半径が小さく、形成される被膜中において不対結合手を活性にして互いに結合を促進したりまた不対結合手と互いに結合して中和する効果をそれぞれが有し、形成された被膜中の再結合中心密度を10%以下の濃度にする力にきわめて大きな効果を有していた。

さらにこの反応系の圧力を1~10torrとすると被形成面上での被形成速度が100~500Å/分と大きくなり不均一性も発生し、本発明の如く100Å以下特に2

(7)

基またはニオブ、ビスマスの如き超電導効果を利用するジヨセフソン効果をもたらしめる金属を用いてもよい。

この実施例のみならず本発明のすべてに対してこれらの基板を用いることができることはいうまでもない。

第1図は本発明に用いた被膜作製装置の概要を示す図面である。

図面において被形成面を有する基板(1)をポート（例えば石英）(2)にさして押しこせた。この基板(1)を反応炉(3)に挿入した。この反応炉(3)はその前方に1~10GHz例えば2.46GHzのマイクロ波エネルギーにより反応性気体を活性化または分解せしめた。この周波エネルギーは0.1~100MHz例えば13.6MHzの如き低い周波数でもよく、かかる場合はマイクロ波誘導管(6)を反応炉部のキアビティー(4)に設けるのではなく、このキアビティーを回んでらせ状の钢管をめぐらすかまたは周波キャビタ方式を用いればよい。

反応性気体はキアビティー(4)にて活性化または分解した後一部が互いに反応しあいつつ離れて位置している基板(1)の被形成面上に形成される。被形成面上では抵抗加熱または光加熱の炉(10)により室温~700°Cの温度に加熱さ

(6)

~50Åの膜厚の珪化物被膜の形成には不適当であつた。他方反応系の圧力を1torr以下特に0.1~0.001torrと極低圧にして反応性気体を作製すると被膜の形成速度はきわめておそくなり、被形成面の温度を被形成速度との関係は第2回の如くになつた。

すなわち反応炉内圧力が0.0001torr、0.001torr、0.01torr、0.1torr、1torr、10torrと排気体のニードルバルブ（第1回(9)）を開閉して形成すると被膜成長速度の特性は(6)の如くにそれぞれなつた。この時反応性気体はSiH₄/NH₃/He=1/10~50/10~500であり、シランは5cc/分の濃度を導入した。もちろんシランの量を2倍にすればその成長速度は概略3倍になるが、反応系の圧力が小さく0.001torr以下ではシランの量にはあまり依存せず物理吸着または化学吸着による被形成面上への珪化物被膜の反応が主たるものであると推定された。SiH₄/NH₃/He=1/0.1~9/10~500、200~600°Cで形成すると過剰シリコンが混入した塗化珪素(Si_{1-x}N_x 0<x<4)を形成することができた。

反応性気体は珪化物気体でなくゲルマニューム化物気体

(8)

とすると同様の反応性気体の誘導化に約200°Cの反応炉の温度を低くした場合の特性と同様であつた。

さらにキャリアガスとして水素を0.8~2.0モル導入すると形成された被膜中の界面単位電圧は10°Cから100°Cに小さくすることができた。

加えて本発明のきわめて薄い被膜の形成において、ピンホール密度はその被膜特性に重要である。従来より知られた20~400 torrまたは常圧で酸化物被膜を100Å以下特に2~30Åの厚さに形成せんとした時、珪化物気体は多段のシランがからみあつたかたまりいわゆる会合状態になつておも、また反応性気体の反応中の平均自由行程が小さいためピンホールができるやすく、また被膜形成面に凹凸があるとその傾面等の陰になつた部分での被膜形成がきわめて悪く、そのピンホール密度は10~100/cm²となつてしまつた。

他方本発明は従来の方法に比べて反応性気体の平均自由行程が10~100倍も大きいため、また被膜形成面より離れた位置での誘導エネルギーにより反応性気体を化学的に活性化または分解反応をさせているためかかる欠点がなくピンホールは10~100分の1に小さくすることができ、特に(9)

オン化率とも従来の値よりきわめてすぐれており、さらにその誘導周波数を高くすることによりさらにイオン化率、

プラズマ密度も10~100倍も大きくなることがわかつた。

本実施例は酸化珪素被膜の作剤を主として記した。

しかしながら化ガルマニユームであつてもまた酸化珪素・ゲルマニ

ユームの化合物(混合物)であつても同様である。

加えて本実施例において珪化物気体またはゲルマニユーム化物気体のみまたはその量を酸化物気体に比べて同等または多くすると半導体または半絶縁体のきわめて薄い膜を作ることができる。

かかる半導体または半絶縁体を100Å以下の厚さに作る場合も本発明の応用のひとつにすぎない。

さらに本発明において酸化物気体のかわりにNO_x、NO₂酸素等の酸化物気体を同時に導入すると酸化物被膜または酸化物被膜を作ることができる。

本発明を応用するためにはMIS型のダイオードまたはさらにこのMIS型のダイオードを応用したDIPS・FET(ディプレッショントリ極型MIS・FET)(本発明人の発明になる特許類、特許昭55-003250(昭和55年1月14日出願)またMIS型光電変換装置(特願

被膜形成面上での100Å~1μの凹凸の網面または斜面の部分での被膜形成が可能になつたことはきわめて大きな特徴であつた。

このことは真空蒸着と概略同程度の圧力でありながら蒸着では斜面への被膜は不可能であり、本発明は反応性気体を用いているため可能であるということが大きな特徴である。加えて誘導エネルギーに関してはその周波数、パワーとの関係において互いに比較すると以下の如くになつた。

	従来の方法	本発明方法	
放電電圧 (torr)	従来 0.1~100MHz 例: 13.5MHz 2~400	低い電圧 0.1~100MHz 例: 13.5MHz 0.1~0.003	高い電圧 1~10GHz 例: 2.45GHz 0.03~0.0001
平均自由行程 (cm)	0.001~0.1	5~100	50~5000
プラズマ密度	—	1~30×10 ¹⁷ cm ⁻³	1~30×10 ¹⁷ cm ⁻³
イオン化率	—	10 ⁻¹ ~10 ⁻²	10 ⁻¹ ~10 ⁻²

以上より明らかな如く本発明は放電電圧が0.1 torr以下であることもあり、平均自由行程、プラズマ密度、イオン化率

昭54-102905(昭和54年8月13日出願)等が適用でき、その工学的効果はきわめて大きい。

加えて本発明の酸化物被膜は酸化物被膜に比べてエネルギーバンド幅が小さく、例は酸化珪素(8eV)に対し酸化珪素(5eV)であり、その結果トンネル電流を流しうる割合が10~100倍も大きい。このためショセフソン素子への応用が可能である。

すなわち鉛(90.0W%)、インジウム(8.0W%)金(2.0W%)の合金よりなる下地金属上に酸化物被膜を2~30Åの厚さで形成し、その上の対抗電極として鉛、金、鉛をそれぞれ70.0、2.0、28.2W%の層蒸着して形成した。下地金属は珪素基板またはその上に選択的に酸化物を形成した基板上に形成させ、その場合面積は5~20μである。この下地基板にはMIS・FET、DIPS・FET等を集成化した場合、半導体集積回路とショセフソン素子とを一体化したメモリまたはロジックを作ることができた。

かくすることによりショセフソン効果を高めてかつ室温~4.2Kの温度サイクルにも安定なショセフソン素子を作ることができた。

(12)

そのため従来より知られた酸化物薄膜を用いた素子に比べ、界面特性が酸化物を用いたため全く温度サイクルに変化しないという安定性を得ることができた。本発明において、下地、上地金属は超電導が可能な材料であればすべて可能であり、ニオブ、ビスマスまたはその化合物であつてもよい。

本発明において反応性気体として非化物ではなくスズ、鉛、インジウム、ニオブ、ビスマスまたはアンチモンをそれぞれハロゲン化物または水素化物として導入してもよい。かくすると酸化スズ、酸化鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ、酸化ビスマスまたは酸化アンチモンが形成される。さらにこれらの混合物（化合物）またはこれらの酸化珪素または酸化グルマニウムとの混合物（化合物）を作ることもきわめて容易であるが、かかる導電性酸化膜によりさらに実効的なエネルギーバリアハイドを低め、MNS構造のDIG・FET光電変換装置の半導体素子またはMNS構造のジョセフソン素子を作製してもよい。

以上の説明の如く本発明は従来求められていた100Å以下特に2~30Åのきわめてうすい薄膜を作る方法を確立したもので、その工学的効果はきわめて大きいものと思
03

われる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を実施するための装置の一例である。第2図は本発明により作られた被膜成長速度と温度および反応炉内圧力の関係を示す。

特許出願人

山崎昇

(14)